

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118597

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/30

H01M 4/32

H01M 4/38

(21)Application number : 11-292728

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999

(72)Inventor : IRIE SHUICHIRO

SUZUKI HIDEJI

MORIKAWA AKIKO

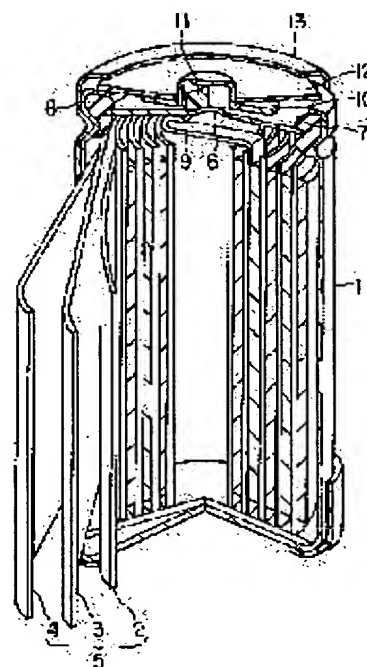
WAKABAYASHI MAKOTO

## (54) ALKALINE SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline secondary cell that can inhibit degradation of charge capacity and improve cycle life.

SOLUTION: This cell includes nickel combination as an activating material, a positive pole including cobalt combination or metal cobalt, a negative pole including hydrogen occlusion alloy, a separator and an alkali electrolyte solution, where in the positive pole includes an activating material coated with a conductive capsule before first charging process, and also the alkali electrolyte solution is dissolved with aluminum or makes contact with an aluminum compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118597

(P2001-118597A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/30		H 0 1 M 10/30	A 5 H 0 0 3
4/32		4/32	5 H 0 1 6
4/38		4/38	A 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-292728

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 入江 周一郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 鈴木 秀治

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

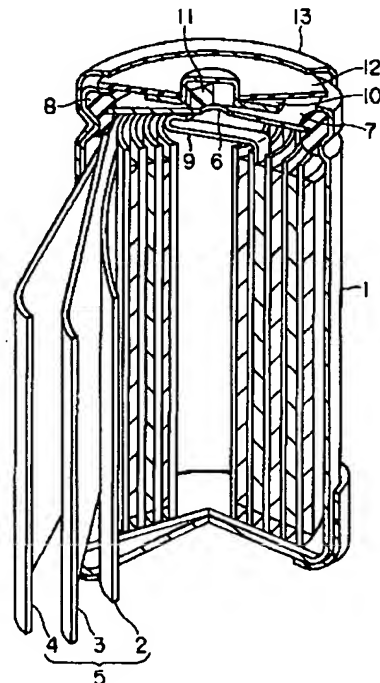
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量の低下を招くことなく、サイクル寿命を向上させたアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 ニッケル化合物を活物質として含み、かつコバルト化合物もしくは金属コバルトを含む正極と、水素吸蔵合金を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液を備え、前記正極は、初充電工程前に導電性被膜で被覆された活物質を含み、かつ前記アルカリ電解液は、アルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物に接触されていることを特徴とする。

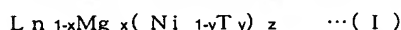


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル化合物を活物質として含み、かつコバルト化合物もしくは金属コバルトを含む正極と、水素吸蔵合金を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液を備え、

前記正極は、初充電工程前に導電性被膜で被覆された活物質を含み、かつ前記アルカリ電解液は、アルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物に接触されていることを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項2】 前記水素吸蔵合金は、一般式



ただし、式中の $L_n$ はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびB から選ばれる少なくとも1つの元素、 $x, y, z$  はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す、にて表わされることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金は、希土類元素-ニッケル系であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【請求項4】 前記アルカリ電解液に溶解しているアルミニウムの濃度は、 $0.02 \sim 0.3$  モル/L であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【請求項5】 前記アルカリ電解液に接触されるアルミニウム化合物の量は、前記水素吸蔵合金に対して $0.2 \sim 5$  質量%であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を電気化学的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を含む負極を改良したアルカリ二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高容量二次電池としては、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル水素二次電池が知られている。このうち、水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池は環境適合性に優れた小型密閉二次電池としてポータブル電子機器等に広く用いられている。

【0003】前記ニッケル水素二次電池において、正極活物質としては水酸化ニッケルに少量の水酸化コバルトまたは酸化コバルトを混合したものが用いられている。また、この二次電池の負極活物質として重要な役割を果たす水素吸蔵合金としては主にMmNi<sub>5</sub>系(Mm; ミッシュメタル)やTiMn<sub>2</sub>系の合金が用いられている。

【0004】一方、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金は、広く実

用化されているMmNi<sub>5</sub>系合金に比べて体積当たりの容量密度および重量当たりの容量密度の両方が高く、TiMn<sub>2</sub>系合金よりも活性化が速く、かつ高率充放電放電特性に優れているという特徴を有する。

【0005】ところで、前述した水素吸蔵合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池において、その電池評価を行なうと水素吸蔵合金に含有されるアルミニウムが多くなるほどサイクル寿命が長くなる。しかしながら、かかるアルカリ二次電池では水素吸蔵合金の重量当たりの容量密度が小さくなる。

【0006】このようなことから、アルカリ電解液にアルミニウムを溶解したり、アルカリ電解液にアルミニウム化合物を接触させて水素吸蔵合金の重量当たりの容量密度を低減させずにサイクル寿命を長くすることが試みられている。

## 【0007】

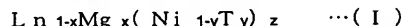
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルカリ電解液にアルミニウムを溶解したり、アルカリ電解液にアルミニウム化合物を接触させると、サイクル寿命は長くなるものの、放電容量が低下するという問題があった。

【0008】本発明は、放電容量の低下を招くことなく、サイクル寿命を向上させたアルカリ二次電池を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるアルカリ二次電池は、ニッケル化合物を活物質として含み、かつコバルト化合物もしくは金属コバルトを含む正極と、水素吸蔵合金を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液を備え、前記正極は、初充電工程前に導電性被膜で被覆された活物質を含み、かつ前記アルカリ電解液は、アルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物に接触されていることを特徴とするものである。

【0010】本発明に係わるアルカリ二次電池において、前記水素吸蔵合金は一般式



ただし、式中の $L_n$ はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr およびHf から選ばれる少なくとも1つの元素、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P およびB から選ばれる少なくとも1つの元素、 $x, y, z$  はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す、にて表わされるものであることが好ましい。

【0011】本発明に係わるアルカリ二次電池において、前記水素吸蔵合金は希土類元素-ニッケル系であることを許容する。

【0012】本発明に係わるアルカリ二次電池において、前記アルカリ電解液に溶解しているアルミニウムの濃度は、 $0.02 \sim 0.3$  モル/L であることが望まし

い。

【0013】本発明に係わるアルカリ二次電池において、前記アルカリ電解液に接触されるアルミニウム化合物の量は、前記水素吸蔵合金に対して0.2～5質量%であることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるアルカリ二次電池（例えば円筒形アルカリ二次電池）を図1を参照して説明する。

【0015】有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に收容されている。

【0016】中央に孔6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。

【0017】ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0018】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3および電解液について説明する。

【0019】1) 正極2

この正極2は、ニッケル化合物を活物質として含み、かつ導電材としてコバルト化合物もしくは金属コバルトを含有する。前記活物質は、初充電工程前に導電性被膜で被覆されている。

【0020】前記ニッケル化合物としては、例えば水酸化ニッケル、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケルまたはニッケル酸化物等を挙げることができる。

【0021】初充電工程前に前記活物質に導電性被膜で被覆するには、例えば次のような方法を採用することができる。

【0022】(1) ニッケル化合物粉末にコバルト化合物もしくは金属コバルトを添加し、これらを加熱しながら水酸化カリウム水溶液を噴霧して前記水酸化化合物粉末表面に導電性コバルト化合物を析出させることにより

導電性被膜を被覆する。

【0023】(2) ニッケル化合物粉末を還元処理して前記ニッケル化合物粉末の表面に金属ニッケルからなる導電性被膜を被覆する。

【0024】(3) ニッケル化合物粉末とコバルト化合物もしくは金属コバルトを含む正極をアルカリ電解液に浸漬し、所望の対極を同電解液に浸漬した状態で充放電を少なくとも1回行なって前記ニッケル化合物粉末の表面に導電性コバルト化合物を析出させることにより導電性被膜を被覆する。

【0025】前記コバルト化合物としては、例えば水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 、一酸化コバルト $(\text{CoO})$ 等を挙げることができる。

【0026】前記正極(ペースト式正極)は、例えば活物質であるニッケル化合物と導電材と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0027】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性ポリマ；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系材料；ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル酸エステル；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等の親水性ポリマ；ラテックス等のゴム系ポリマを挙げることができる。

【0028】前記導電性芯体としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体等を挙げることができる。

【0029】2) 負極4

この負極4は、水素吸蔵合金を含有する。

【0030】前記水素吸蔵合金としては、例えば一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ti}_y)_z \cdots (\text{I})$

ただし、式中の $\text{Ln}$ はランタノイド元素、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ および $\text{Hf}$ から選ばれる少なくとも1つの元素、 $\text{T}$ は $\text{Li}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ および $\text{B}$ から選ばれる少なくとも1つの元素、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 4.5$ を示す、にて表わされるマグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金を挙げることができる。

【0031】前記一般式(I)の $\text{Ln}$ の中では、ランタノイド元素が、前記一般式(I)の $\text{M}$ の中では $\text{Co}$ が、それぞれ特に好ましい。

【0032】前記一般式(I)の $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ $0.15 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $2.6 \leq z \leq 3.7$ (より好ましくは $2.7 \leq z \leq 3.6$ )であることがより望ましい。

【0033】他の水素吸蔵合金としては、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MmNi}_5$ （ $\text{Mm}$ ； $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ などのランタン系元素の混合物からなるミッシュメタル）、 $\text{LmNi}_5$ （ $\text{Lm}$ ；ランタン富化したミッシュメタル）、もしくはこれらの $\text{Ni}$ の一部を $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{B}$ のような元素で置換した多元系元素のもの等の希土類元素－ニッケル系水素吸蔵合金を挙げることができる。中でも、一般式 $\text{LmNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ （ただし、 $\text{A}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ から選ばれる少なくとも一種の金属、原子比 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はその合計値が $4.8 \leq x + y + z \leq 5.4$ を示す）で表される水素吸蔵合金が好ましい。

【0034】前記負極（ペースト式負極）は、例えば水素吸蔵合金粉末とマンガ系粒子と導電材料と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0035】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。この結着剤は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.5～6重量部配合することが好ましい。

【0036】前記導電性材料としては、例えばアセチレンブラック、ケッチャンブラック（ライオンアグノ社製商品名）、ファーンズブラックのようなカーボンブラック、または黒鉛等を用いることができる。この導電材料は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して5重量部以下配合することが好ましい。

【0037】前記導電性芯体としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔鋼板、金網などの二次元構造や、発泡メタル、網城焼結金属繊維などの三次元構造のものを挙げることができる。

【0038】3）セパレータ3  
このセパレータ3は、例えばポリエチレン繊維製不織布、エチレン－ビニルアルコール共重合体繊維製不織布、ポリプロピレン繊維製不織布などのオレフィン系繊維製不織布、またはポリプロピレン繊維製不織布のようなオレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与したもの、ナイロン6，6のようなポリアミド繊維製不織布を挙げることができる。前記オレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与するには、例えばコロナ放電処理、スルホン化処理、グラフト共重合、または界面活性剤や親水性樹脂の塗布等を採用することができる。

【0039】4）アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム（ $\text{NaOH}$ ）と水酸化リチウム（ $\text{LiOH}$ ）の混合液、水酸化カリウム（ $\text{KOH}$ ）と $\text{LiOH}$ の混合液、 $\text{KOH}$ と $\text{LiOH}$ と $\text{NaOH}$ の混合液等を用いることができる。

【0040】前記アルカリ電解液は、アルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物に接触さ

れている。

【0041】前記アルカリ電解液に溶解しているアルミニウムの濃度は、0.02～0.3モル/Lにすることが好ましい。前記アルミニウムの濃度が前記範囲を逸脱するとサイクル特性が低下する虞がある。

【0042】前記アルカリ電解液に接触されるアルミニウム化合物（例えば水酸化アルミニウム）の量は、前記水素吸蔵合金に対して0.2～5質量%にすることが好ましい。前記アルミニウム化合物の量が前記範囲を逸脱するとサイクル特性が低下する虞がある。

【0043】以上説明した本発明に係わるアルカリ二次電池は、ニッケル化合物を活性物質として含み、かつコバルト化合物もしくは金属コバルトを含む正極と、水素吸蔵合金を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液を備え、前記正極が初充電工程前に導電性被膜で被覆された活性物質を含み、かつ前記アルカリ電解液はアルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物に接触された構成を有する。

【0044】このようにアルカリ電解液にアルミニウムが溶解されているか、もしくはアルミニウム化合物を接触させることによって、前記負極のサイクル劣化を抑制して充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0045】一方、活性物質である水酸化ニッケルのようなニッケル化合物に水酸化コバルトのようなコバルト化合物または金属コバルトを混合した正極では、初回の充電中に活性物質表面に高次のコバルト酸化物からなる導電性コバルト化合物が形成され、活性物質の導電性を確保することができる。しかしながら、この導電性コバルト化合物の生成工程において前記アルカリ電解液中にアルミニウムが溶解されていると、前記導電性コバルト化合物の生成を阻害して正極の利用率が低下する。この理由は明らかではないが、前記導電性コバルト化合物の生成過程でアルミニウムが混入するか、もしくは共晶して導電性が低下するものと推測される。そこで、本発明のように初充電工程前に導電性被膜で被覆された活性物質を用いることによって、アルカリ電解液中に溶解させたアルミニウムの存在に影響されることなく活性物質の導電性を確保できるため、正極の利用率の向上、容量の増大を図ることができる。

【0046】したがって、本発明によれば高容量化と長寿命化とを達成したアルカリ二次電池を実現することができる。

【0047】特に、一般式 $(\text{I}) \text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ty})_z$ にて表わされる水素吸蔵合金を含む負極を用いることによって、より一層高容量のアルカリ二次電池を得ることができる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

【0049】＜負極Aの作製＞各純金属を $\text{La}_{0.75}\text{Ce}$

0.03Pr 0.06Nd 0.16( Ni 0.72Co 0.14Mn 0.04Al 0.10) 5.0の組成になるように混合したものを高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解・冷却した。このインゴットをアルゴン雰囲気中、1000℃で5時間熱処理して均質化を行ない、不活性雰囲気中で粉碎後、75μm以下になるように篩を通し、水素吸蔵合金粉末を得た。

【0050】次いで、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に結着剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)0.2重量部および水50重量部と共に添加した後、混練することによりペーストを調製した。つづいて、前記ペーストを多孔度95%の発泡ニッケルに充填した後、125℃で乾燥し、厚さ0.34mmにプレス成形し、さらに幅61mm、長さ163mmに裁断することによりペースト式の負極Aを作製した。

【0051】＜負極B1の作製＞La 0.7Mg 0.3( Ni 0.8Co 0.16Cr 0.01Mn 0.02Al 0.01) 3.1の組成の水素吸蔵合金を用いた以外、前記負極Aと同様な方法により負極B1を作製した。

【0052】＜負極B2の作製＞La 0.7Mg 0.3( Ni 0.8Co 0.16Cr 0.01Mn 0.02Al 0.01) 3.1の組成の水素吸蔵合金および所望量の水酸化アルミニウム粉末の混合粉末100重量部に結着剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)0.2重量部および水50重量部と共に添加した後、混練することにより調製したペーストを用いた以外、前記負極Aと同様な方法により負極B2を作製した。

【0053】＜正極Aの作製＞活物質としての水酸化ニッケル粉末95重量部と一酸化コバルト粉末5重量部からなる混合粉体に、カルボキシメチルセルロース0.2重量%を添加し、これらを純水と共に混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストを発泡ニッケルに充填し、125℃で乾燥した後、プレス成形して0.75mmの厚さにし、さらに幅61mm、長さ127mmに裁断し、リードを溶接することによりペー

スト式の正極Aを作製した。

【0054】＜正極Bの作製＞水酸化ニッケル粉末95重量部に水酸化コバルト粉末5重量部を添加混合し、大気中、100℃に加熱しながら、水酸化カリウム水溶液を噴射して前記水酸化ニッケル粉末表面に導電性コバルト化合物を析出させた。このような導電性コバルト化合物被膜で覆われた水酸化ニッケル粉末を活物質として用いた以外、前記正極Aと同様な方法により正極Bを作製した。

【0055】＜正極Cの作製＞水酸化ニッケル粉末を室温で還元剤であるヒドラジンと共に還元処理することにより水酸化ニッケル粉末の表面に金属ニッケルからなる導電性被膜を被覆した。このような導電性被膜で覆われた水酸化ニッケル粉末を活物質として用いた以外、前記正極Aと同様な方法により正極Cを作製した。

【0056】＜正極Dの作製＞前記正極Aを対極としての水酸化カドミウム電極と共に30重量%の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、正極の電気容量に対して110%の充電容量になるように充電し、その後対極との電位差が1.0Vになるまでほううでんするサイクルを数回繰り返し、水酸化ニッケル粉末の表面に導電性コバルト化合物被膜を被覆することにより正極Dを作製した。

【0057】（実施例1および比較例1～3）下記表1に示す負極および正極との間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の約30%濃度の水酸化カリウム水溶液に水酸化アルミニウム粉末を下記表1に示すように溶解した電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する4種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量4200mAh）を組み立てた。

【0058】

【表1】

	負極の種類	正極の種類	電解液中のA1濃度 (モル/L)
比較例1	A	A	—
比較例2	A	B	—
比較例3	A	A	0.1
実施例1	A	B	0.1

負極A中の水素吸蔵合金：

La<sub>0.75</sub>Co<sub>0.03</sub>Pr<sub>0.06</sub>Nd<sub>0.16</sub>(Ni<sub>0.72</sub>Co<sub>0.14</sub>Mn<sub>0.04</sub>Al<sub>0.10</sub>) 5.0

【0059】得られた実施例1および比較例1～3の二次電池について、25℃、10時間率で13時間充電し、25℃、5時間率で終止電圧1.0Vまで放電する条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なった。その

結果を図2に示す。

【0060】図2から明らかなようにLa 0.75Ce 0.03Pr 0.06Nd 0.16( Ni 0.72Co 0.14Mn 0.04Al 0.10) 5.0の組成の水素吸蔵合金を含む負極Aを有

し、予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有すると共に、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有する実施例1の二次電池は、サイクル特性が向上され、かつ高い初期容量を有することがわかる。

【0061】これに対し、予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有するものの、アルミニウムが溶解されていない通常のアルカリ電解液を有する比較例2の二次電池は、容量の低下はないものの、サイクル特性の向上が認められない。また、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有するものの、予め導電性被膜で覆われていない活物質を有する正極Aを有する比較例3の二次電池は、サイクル特性が向上されるものの、かつ初期容量が極端に低下することがわかる。

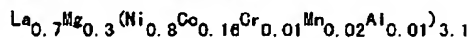
【0062】（実施例2および比較例4～6）下記表2に示す負極および正極の間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の約30%濃度の水酸化カリウム水溶液に水酸化アルミニウム粉末を下記表2に示すように溶解した電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する4種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量4200mAh）を組み立てた。

【0063】

【表2】

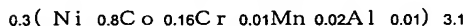
	負極の種類	正極の種類	電解液中のA濃度 (モル/L)
比較例4	B1	A	—
比較例5	B1	B	—
比較例6	B1	A	0.1
実施例2	B1	B	0.1

負極B1中の水素吸蔵合金：



【0064】得られた実施例2および比較例4～6の二次電池について、実施例1と同様な条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なった。その結果を図3に示す。

【0065】図3から明らかなようにLa0.7Mg



の組成の水素吸蔵合金を含む負極B1を有し、予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有すると共に、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有する実施例2の二次電池は、サイクル特性が向上され、かつ高い初期容量を有することがわかる。

【0066】これに対し、予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有するものの、アルミニウムが溶解されていない通常のアルカリ電解液を有する比較例5の二次電池は、容量の低下はないものの、サイクル特性

の向上が認められない。また、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有するものの、予め導電性被膜で覆われていない活物質を有する正極Aを有する比較例6の二次電池は、サイクル特性が向上されるものの、かつ初期容量が極端に低下することがわかる。

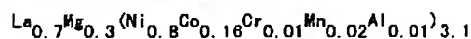
【0067】（実施例3、4）下記表3に示す負極および正極の間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の約30%濃度の水酸化カリウム水溶液に水酸化アルミニウム粉末を0.1モル/L溶解した電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する2種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量4200mAh）を組み立てた。

【0068】

【表3】

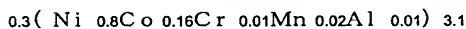
	負極の種類	正極の種類	電解液中のA濃度 (モル/L)
実施例3	B1	C	0.1
実施例4	B1	D	0.1

負極B1中の水素吸蔵合金：



【0069】得られた実施例3、4の二次電池について、実施例1と同様な条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なった。その結果を図4に示す。なお、図4には前述した比較例6および実施例2の結果を併記する。

【0070】図4から明らかなようにLa0.7Mg



の組成の水素吸蔵合金を含む負極B1を有し、予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極C、Dを有すると共に、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有する実施例3、4の二次電池は、実施例2の二次電池とほぼ同様な特性を有することがわかる。

【0071】（実施例5～8）下記表4に示す負極および正極の間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の約30%濃度の水酸化カリウム水溶液に水酸化アルミニウム粉末を0.01モル/L、0.02モル/L、0.3モル/Lおよび0.5モル/L溶解した電解液を前記容器内にそれぞれ注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する4種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量4200mAh）を組み立てた。

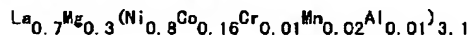
【0072】

【表4】



	負極の種類	正極の種類	電解液中のAl濃度 (モル/L)
実施例5	B1	B	0.01
実施例6	B1	B	0.02
実施例7	B1	B	0.3
実施例8	B1	B	0.5

負極B1中の水素吸蔵合金：



【0073】得られた実施例5～8の二次電池について、実施例1と同様な条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なった。その結果を図5に示す。なお、図5には前述した比較例5および実施例2の結果を併記する。

【0074】図5から明らかなように $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{3.1}$

の組成の水素吸蔵合金を含む負極B1を有し、予め導電

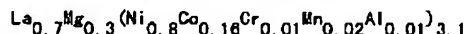
性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有すると共に、アルミニウムが溶解されたアルカリ電解液を有する実施例5～8は、サイクル特性が向上され、かつ高い初期容量を有することがわかる。特に、アルミニウムの溶解濃度が0.02～0.3モル/Lの実施例2、6、7の二次電池はより高い初期容量を有することがわかる。【0075】(実施例9～12)下記表5に示す負極および正極との間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の約30%濃度の水酸化カリウム水溶液からなる電解液を前記容器内にそれぞれ注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する4種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池(容量4200mAh)を組み立てた。

【0076】

【表5】

	負極の種類	正極の種類	負極の合金粉末に対する Al(OH) <sub>3</sub> 添加量(wt%)
実施例9	B2	B	0.1
実施例10	B2	B	0.2
実施例11	B2	B	1.0
実施例12	B2	B	5.0

負極B2中の水素吸蔵合金：



【0077】得られた実施例9～12の二次電池について、実施例1と同様な条件で充放電を繰り返すサイクル試験を行なった。その結果を図6に示す。なお、図6には前述した比較例5の結果を併記する。

【0078】図6から明らかなように $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{3.1}$

の組成の水素吸蔵合金と所定量の水酸化アルミニウム粉末を含む負極B2を有し、かつ予め導電性被膜で覆われた活物質を有する正極Bを有する実施例9～12は、サイクル特性が向上され、かつ高い初期容量を有することがわかる。特に、負極中の水酸化アルミニウムの合金に対する添加量が0.2～5重量%の実施例10～12の二次電池は、より高い初期容量を有することがわかる。

【0079】なお、前記実施例では円筒形のニッケル水素二次電池に適用した例を説明したが正極、セパレータおよび負極を積層して電極群を構成する角形形状のニッケル水素二次電池にも同様に適用することができる。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、放電容量の低下を招くことなく、サイクル寿命を向上させたアルカリ二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるアルカリ二次電池の一例であるニッケル水素二次電池の斜視図。

【図2】実施例1および比較例1～3の二次電池における充放電サイクル特性を示す線図。

【図3】実施例2および比較例4～6の二次電池における充放電サイクル特性を示す線図。

【図4】実施例3、4の二次電池における充放電サイクル特性を示す線図。

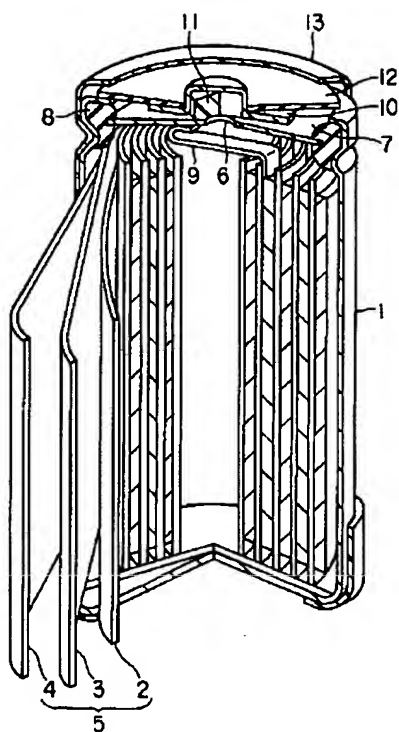
【図5】実施例5～8の二次電池における充放電サイクル特性を示す線図。

【図6】実施例9～12の二次電池における充放電サイクル特性を示す線図。

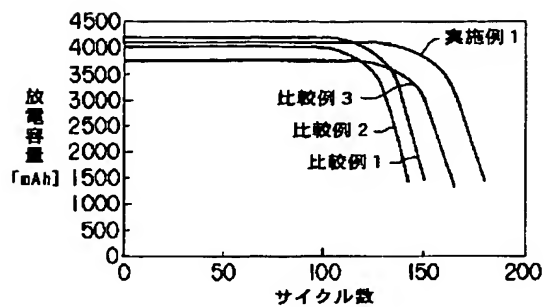
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セパレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

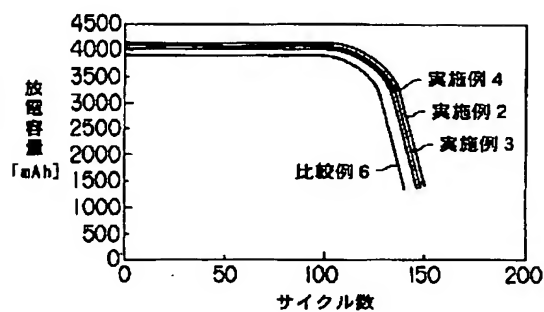
【図1】



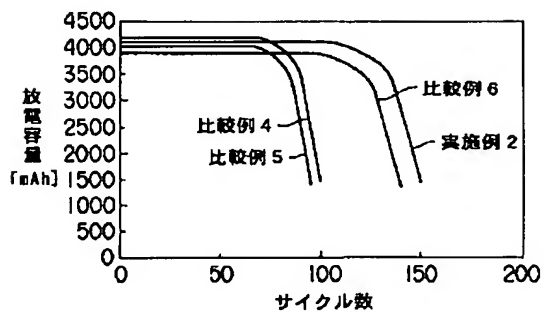
【図2】



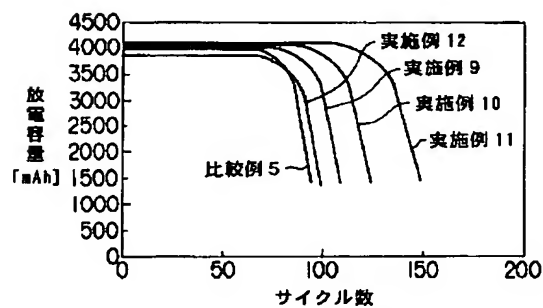
【図4】



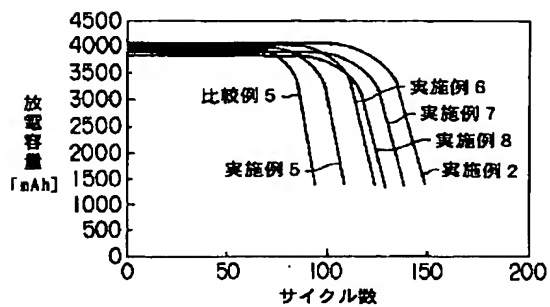
【図3】



【図6】



【図5】



フロント ページの続き

(72)発明者 森川 明子

東京都品川区南品川3 丁目4 番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 若林 誠

東京都品川区南品川3 丁目4 番10号 東芝  
電池株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BD00 BD04  
BD06

5H016 BB11 BB14 EE01 HH01 HH08

5H028 AA06 BB10 EE01 HH01 HH03